

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191372

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/48  
A61L 27/00

(21)Application number : 10-371545

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : YOSHIDA NORITAKA  
SUGIMOTO ATSUSHI  
HATTORI MASAOKI  
OKUYAMA MASAHIKO

## (54) ZIRCONIA SINTERED BODY FOR MEDICAL MATERIAL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a zirconia sintered body for medical use which has excellent stability in a living body, has high strength and does not suffer discoloration by high pressure vapor sterilization, and to provide its producing method.

SOLUTION: This zirconia sintered body for a medical material essentially consists of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized cubic zirconia and contains SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. The content of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 3.6 to 8.8 pts.wt., and each of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> is included by 0.05 to 0.5 pts.wt. The cubic zirconia as the main component is included by ≥95 pts.wt., especially ≥97 pts.wt., and further preferably ≥99 pts.wt. The sintered body preferably contains 0.1 to 0.9 pts.wt. of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The sintered body is produced by mixing silica powder and titania powder each having ≤0.8 μm average particle size, especially 0.2 to 0.5 μm, then compacting and calcining.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-191372

(P2000-191372A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 4 B 35/48             |      | C 0 4 B 35/48 | Z 4 C 0 8 1 |
| A 6 1 L 27/00             |      | A 6 1 L 27/00 | F 4 G 0 3 1 |
|                           |      | C 0 4 B 35/48 | C           |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-371545

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 吉田 則隆

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(72) 発明者 杉本 淳

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医療材料用ジルコニア焼結体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 生体内において優れた安定性を有し、強度が大きく、高圧蒸気滅菌処理により変色しない医療材料用ジルコニア焼結体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】  $Y_2O_3$ により安定化された正方晶系ジルコニアを主成分とする医療材料用ジルコニア焼結体であり、 $SiO_2$ と $TiO_2$ とを含有する。 $Y_2O_3$ は3.6～8.8重量部であり、 $SiO_2$ と $TiO_2$ とは、それぞれ0.05～0.5重量部である。主成分である正方晶系ジルコニアは95重量部以上、特に97重量部以上、更には99重量部以上である。この焼結体は、更に0.1～0.9重量部の $Al_2O_3$ を含有することが好ましい。また、平均粒径がそれぞれ0.8  $\mu m$ 以下、特に0.2～0.5  $\mu m$ であるシリカ粉末及びチタニア粉末とを混合した後、成形し、焼成して、上記の焼結体を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Y_2O_3$ により安定化された正方晶系ジルコニアを主成分とする医療材料用ジルコニア焼結体において、該医療材料用ジルコニア焼結体を100重量部とした場合に、 $SiO_2$ 及び $TiO_2$ を、それぞれ0.05～0.5重量部含有することを特徴とする医療材料用ジルコニア焼結体。

【請求項2】  $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、及び $Y_2O_3$ の合計含有量が99重量部以上である請求項1記載の医療材料用ジルコニア焼結体。

【請求項3】 0.1～0.9重量部の $Al_2O_3$ を含有する請求項1又は2記載の医療材料用ジルコニア焼結体。

【請求項4】 平均結晶粒径が0.5 $\mu m$ 以下である請求項1乃至3のうちのいずれか1項に記載の医療材料用ジルコニア焼結体。

【請求項5】 請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載の医療材料用ジルコニア焼結体の製造方法であって、平均粒径が0.2～0.8 $\mu m$ であるイットリア含有ジルコニア粉末と、平均粒径がそれぞれ0.8 $\mu m$ 以下であるシリカ粉末及びチタニア粉末とを混合した後、成形し、焼成することを特徴とする医療材料用ジルコニア焼結体の製造方法。

【請求項6】 上記シリカ粉末及び上記チタニア粉末の各々の平均粒径が、上記イットリア含有ジルコニア粉末の平均粒径より小さい請求項5記載の医療材料用ジルコニア焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医療材料用ジルコニア焼結体及びその製造方法に関する。この焼結体の主成分である安定化ジルコニアの主結晶相は、生体内において長期に渡って正方晶系に保たれ、優れた安定性を有する。そのため、この焼結体は、特に、生体内等において、機械的強度の低下が小さく、関節等の摺動部に用いた場合の表面の粗化も抑えられる。また、放射線等のエネルギー線の照射による滅菌処理によっても変色し難い。本発明の医療材料用ジルコニア焼結体は、人工骨、人工歯根、人工関節等の他、種々の医療材料として利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、医療材料用セラミックスの1種として、 $Y_2O_3$ により安定化されたジルコニア焼結体が知られている。この焼結体は、強度が大きく、靱性が高く、且つ生体親和性に優れ、これまでも医療材料として多くの用途への適用が検討されている。しかし、生体内或いは同様な環境下では、主結晶相が正方晶から単斜晶へと相転移し、機械的強度が低下したり、関節等の摺動部に用いた場合に、その表面が粗くなる等の問題がある。また、このような相転移にともなう機械的強度の低

下を抑えるため、 $CeO_2$ によって安定化する方法も知られているが、この $CeO_2$ によって安定化されたジルコニア焼結体は、初期の機械的強度がやや低いという問題がある。

【0003】更に、以下の特許公報には $Y_2O_3$ によって安定化されたジルコニア焼結体の特性を向上させる各種の方法が開示されている。

①0.3～5.0重量%の $SiO_2$ を含有させ、強度を大きくする（特開昭61-72681号公報）。

② $SiO_2$ の含有量を0.05重量%未満とすることにより、熱安定性及び耐食性の低下を防止する（特開平2-157157号公報）。

【0004】③ $SiO_2$ の含有量を0.2重量%未満とすることにより、温水による腐食を防止する（特開平8-337473号公報）。

④ $TiO_2$ を1～11重量%含有させ、強度を大きくする（特開昭61-122161号公報）。

⑤ $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 及び $Al_2O_3$ を含有させ、強度、靱性等を向上させる（特開昭60-27649号公報）。

【0005】しかし、上記①～④の特許公報には、生体内或いは同様な環境において長期に渡って使用した場合に、主結晶相である正方晶から単斜晶へと相転移することにより、強度が低下したり、関節等の摺動部に用いた場合に、表面が粗くなるといった問題については何ら言及されていない。また、医療材料の用途では滅菌の必要があるが、放射線等のエネルギー線の照射により滅菌した場合に、白色から紫色へと著しく変色することについてもまったく記載はない。更に、⑤の特開昭60-27649号公報においても、強度、靱性、耐摩耗性等の向上が目的とされ、その用途は構造部材等であり、生体内における安定性等については何ら触れられていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題を解決するものであり、生体内等において長期に渡って主結晶相を正方晶系に保つことができる安定化ジルコニアを主成分とし、生体内における機械的強度の低下が小さく、関節等の摺動部に用いた場合に、表面がそれほど粗くなることなく、且つエネルギー線の照射による滅菌処理によっても変色し難い医療材料用ジルコニア焼結体を提供することを目的とする。また、このような医療材料用ジルコニア焼結体を安定して得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】第1発明の医療材料用ジルコニア焼結体は、 $Y_2O_3$ により安定化された正方晶系ジルコニアを主成分とする医療材料用ジルコニア焼結体において、該医療材料用ジルコニア焼結体を100重量部とした場合に、 $SiO_2$ 及び $TiO_2$ を、それぞれ0.05～0.5重量部含有することを特徴とする。

尚、本発明における $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO$

、及び $Al_2O_3$ 等の含有量は、いずれも $Zr$ 、 $Y$ 、 $Si$ 、 $Ti$ 及び $Al$ 等の元素を酸化物に換算して表したものである。

【0008】上記「 $Y_2O_3$ により安定化された正方晶系ジルコニア」(以下、「安定化ジルコニア」という。)は、ジルコニア結晶における $Zr$ サイトの一部に $Y$ が固溶することにより安定化されている。この安定化ジルコニアは、正方晶を主結晶相とする正方晶系ジルコニアであって、機械的強度が大きく、靱性が高い。また、この安定化ジルコニアには、正方晶の他に単斜晶及び立方晶等が含まれている。この正方晶系とは、正方晶、単斜晶及び立方晶からなる全体のうちの60%以上、特に70%以上、更には80%以上が正方晶により構成されていることを意味する。尚、ジルコニアには、通常、不可分な元素である $Hf$ が含まれているが、本発明におけるジルコニアは、この $Hf$ を含めた意味で使用するものとする。

【0009】上記「医療材料用ジルコニア焼結体」(以下、単に「焼結体」ということもある。)は、安定化ジルコニアを主成分とし、これに $SiO_2$ 及び $TiO_2$ が含まれている。この「主成分」とは、焼結体を100重量部とした場合に、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 及び $Y_2O_3$ の合計含有量が95重量部以上、特に97重量部以上、更には第2発明のように「99重量部以上」であることを意味する。これらの合計含有量が95重量部未満である場合は、十分な強度等、及び生体親和性を有する焼結体とすることができないため好ましくない。

【0010】ジルコニアの安定化剤である上記「 $Y_2O_3$ 」の含有量は、3.6~8.8重量部(以下、単に「部」という。)、特に3.7~8.2部、更には3.8~7.7部であることが好ましい。この $Y_2O_3$ の含有量が3.6部未満であると、十分に安定化されたジルコニアとすることができず、ジルコニア結晶が正方晶から単斜晶へ相転移し易くなる。一方、8.8部を超えて含有する場合は、立方晶が混在し易くなり、初期の機械的強度の低下を招く。

【0011】焼結体に含有される上記「 $SiO_2$ 」の含有量は、0.05~0.5部、特に0.05~0.4部、更には0.1~0.3部であることが好ましい。この $SiO_2$ の含有量が0.05部未満であると、正方晶から単斜晶への相転移が十分に抑えられない。一方、0.5部を超えて含有する場合も、この相転移を生じ易くなり、機械的強度が低下し、関節等の摺動部に用いた場合の表面の荒れ等の問題を生ずる傾向にある。

【0012】また、 $SiO_2$ とともに焼結体に含有される上記「 $TiO_2$ 」の含有量は、0.05~0.5部、特に0.05~0.4部、更には0.1~0.3部であることが好ましい。この $TiO_2$ の含有量が0.05部未満であると、相転移が十分に抑えられず、且つ、放射線等のエネルギー線の照射による滅菌処理によってより

変色し易くなる。一方、0.5部を超えて含有する場合は、 $SiO_2$ の場合と同様に、相転移を生じ易くなり、機械的強度が低下し、関節等の摺動部に用いた場合に表面が荒れる傾向にある。

【0013】これら $SiO_2$ と $TiO_2$ とを同時に含有させることにより、生体内におけるジルコニア結晶の相転移がより効果的に抑制され、機械的強度の低下が抑えられるとともに、滅菌処理による変色も十分に防止される。これらの相転移の抑制及び変色防止の効果は、いずれか一方のみを含有させただけでは十分に得ることはできず、特に、変色の防止には $TiO_2$ が必須である。また、 $SiO_2$ 及び $TiO_2$ の含有量がそれぞれ第1発明の範囲内にあり、且つそれらの合計量が0.1~0.8部、特に0.1~0.7部、更には0.2~0.6部である場合は、相転移はより十分に抑えられ、変色もより確実に防止される。

【0014】更に、第1発明の医療用ジルコニア焼結体は、第3発明のように「0.1~0.9重量部」の「 $Al_2O_3$ 」を含有することが好ましい。この $Al_2O_3$ の含有量は0.1~0.7部、特に0.1~0.5部、更には0.1~0.3部であることが好ましい。 $Al_2O_3$ は、焼結体の原料粉末を調製する際にアルミナ粉末或いはアルミニウム化合物のゾルとして配合することにより含有させることができ、このアルミナ粉末等の配合によって焼成温度を低下させることができる。それによって結晶の粒成長が抑制され、平均結晶粒径をより小さくすることができる。この「平均結晶粒径」は、第4発明のように「0.5 $\mu m$ 以下」であることが好ましく、特に0.45 $\mu m$ 以下、更には0.4 $\mu m$ 以下であることがより好ましい。平均結晶粒径がこの範囲であれば、焼結体の相転移が特に効果的に抑制される。また、相転移した場合であっても、体積変化による歪みの周縁への影響が小さく抑えられ、クラック等の発生が抑制される。

【0015】焼結体の表面粗さは、表面粗さ測定器を用いて測定することができる。研磨表面の表面粗さ( $R_a$ )は0.002~0.009 $\mu m$ 、特に0.003~0.005 $\mu m$ 、更には0.003~0.004 $\mu m$ であることが好ましい。また、この表面粗さを有する焼結体を、例えば、温度140℃、圧力3.6気圧、相対湿度100%の雰囲気中に30時間晒した後の表面粗さ( $R_a$ )は0.008~0.030 $\mu m$ 、特に0.009~0.015 $\mu m$ 、更には0.009~0.010 $\mu m$ であることが好ましい。尚、この高温、高圧、多湿の雰囲気に晒した後の表面粗さが上記の範囲にある焼結体は、関節等の摺動部に用いた場合に表面の粗れ等の問題を生ずることがない。

【0016】また、この焼結体を構成するジルコニア結晶の正方晶の割合は、特に99%以上、更には実質的に100%とすることができるが、上記と同様の高圧、高温、多湿の雰囲気中に30時間晒した後の正方晶の割合は



65～90%、特に70～87%に保持される。更に、この焼結体を後述する組成を有する擬似体液に37℃で40000時間浸漬した後であっても、正方晶の割合は65～93%、特に70～90%に保持される。

【0017】第5発明の医療用ジルコニア焼結体の製造方法は、平均粒径が0.2～0.8μmであり、イットリア含有ジルコニア粉末と、平均粒径がそれぞれ0.8μm以下であるシリカ粉末及びチタニア粉末とを混合した後、成形し、焼成して、第1乃至4発明のうちのいずれかに記載の医療材料用ジルコニア焼結体を得ることを特徴とする。

【0018】上記「イットリア含有ジルコニア粉末」には不可分の成分であるHfの酸化物からなる成分が含まれている。また、イットリア含有ジルコニア粉末の平均粒径は「0.2～0.8μm」であり、0.25～0.7μmであることが好ましい。このイットリア含有ジルコニア粉末の平均粒径が0.2μm未満であると、スプレー造粒及びプレス成形等、通常の粉末の成形方法によって緻密な成形体を得ることが容易ではない。一方、平均粒径が0.8μmを超える場合は、1550℃以上の高温で焼成する必要があるが、結晶の粒成長が十分に抑えられず、機械的強度が低下する。また、表面荒れの問題もある。

【0019】イットリア含有ジルコニア粉末としては、共沈法により調製されるものが好ましい。この共沈法により調製される粉末では、イットリア成分がジルコニア粉末に均一に分散されており、優れた特性を有する焼結体を得ることができる。このイットリア含有ジルコニア粉末は、例えば、純水にZr及びYそれぞれの硝酸塩を溶解させて得られる水溶液に、アンモニアによりpHを調整したアルカリ性水溶液を滴下し、両元素を含む沈殿を生成させ、この沈殿を乾燥させた後、大気中で仮焼し、湿式粉碎等して、所定の平均粒径とすることにより調製することができる。

【0020】上記「シリカ粉末」及び上記「チタニア粉末」の平均粒径は、それぞれ「0.8μm以下」であり、0.1～0.8μm、特に0.2～0.5μmであることが好ましい。このシリカ粉末及びチタニア粉末の平均粒径が0.8μmを超える場合は、結晶の相転移が十分に抑えられなくなり、機械的強度の低下及び表面荒れ等の問題が生ずる他、焼結体の緻密度が僅かながら低下する。尚、これら粉末の平均粒径が0.1μm未満であると、凝集し易く、このような微細な粉末をジルコニア粉末と均質に混合することが困難となる。

【0021】また、第6発明のように、これらシリカ粉末及びチタニア粉末の平均粒径は、イットリア含有ジルコニア粉末の平均粒径よりも小さいことが特に好ましい。それによって焼結体の密度がやや高くなり、機械的強度もより向上する。尚、シリカ粉末を構成するSiO<sub>2</sub>の結晶形態（アモルファス状、石英等）、及びチタニア粉末を構成するTiO<sub>2</sub>の結晶形態（ルチル型、銳錐石等）は特に限定されず、いずれも使用することができる。

【0022】尚、このイットリア含有ジルコニア粉末に対するシリカ粉末とチタニア粉末の量比は、得られる焼結体におけるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>の含有量が、それぞれ第1発明又は第2発明の範囲内において所定の割合となるように、それぞれ適量を配合することができる。

【0023】

【作用】本発明においては、所定量のSiO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>を含有させることによって、緻密な焼結体とすることができ、密度が高く、機械的強度の大きい焼結体を得ることができる。このSiO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>は焼結体において主に結晶粒界にガラス相として存在しており、それによってクラックが発生した場合に、その成長が抑えられ、また、ジルコニア結晶が、特に、生体内の体液による腐食から保護され、更には、ジルコニア結晶の相転移が大きく抑制されているものと考えられる。それによって生体内においても、長期に渡って機械的強度が低下することなく、表面が粗くなることもなく、安定して存在することができるものと思われる。

【0024】また、所定量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有させることにより、焼成温度を低下させることができ、更に、SiO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>に、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を併用することにより、極めて大きな相転移抑制の効果をj得ることができる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

実験例1～16

(1) 医療材料用ジルコニア焼結体の製造

イットリア粉末を含み、表1に示す平均粒径を有する共沈法により得られたジルコニア粉末と、表1に示す平均粒径を有するシリカ粉末及びチタニア粉末を、それぞれ表1の配合割合となるように、ボットミルによって湿式混合した。この混合物に粘結剤及び可塑剤を添加し、スプレードライヤーにより造粒して原料粉末を得た。

【0026】この原料を800kg/cm<sup>2</sup>の圧力で金型プレスした後、1500kg/cm<sup>2</sup>の圧力でCIP（冷間静水圧プレス）を施して角柱状の成形体を得た。これらの成形体を1400～1600℃の温度で、大気雰囲気において焼成し、得られた焼結体を研磨することにより1次研磨された試料片を得た。更に、この試料片を平均粒径6μmのダイヤモンドパウダーを用いて鏡面研磨し、2次研磨された試料片を得た。

【0027】

【表1】

表 1

|             |    | 粉末の配合割合 (重量部) |      |      |      | 粉末の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) |      |      |
|-------------|----|---------------|------|------|------|---------------------------|------|------|
|             |    | イットリア         | シリカ  | チタニア | アルミナ | ジルコニア                     | シリカ  | チタニア |
| 実<br>験<br>例 | 1  | 3.6           | 0.3  | 0.4  | —    | 0.3                       | 0.4  | 0.3  |
|             | 2  | 4.0           | 0.4  | 0.05 |      | 0.3                       | 0.4  | 0.3  |
|             | 3  | 5.0           | 0.4  | 0.2  |      | *1.0                      | 0.7  | 0.3  |
|             | 4  | 5.0           | 0.1  | 0.2  |      | 0.5                       | *1.0 | 0.3  |
|             | 5  | 5.5           | 0.3  | 0.2  |      | 0.5                       | 0.4  | *1.0 |
|             | 6  | 6.5           | 0.2  | 0.5  |      | 0.7                       | 0.4  | 0.8  |
|             | 7  | 7.0           | 0.15 | 0.4  | 0.1  | 0.7                       | 0.4  | 0.8  |
|             | 8  | 7.5           | 0.1  | 0.3  | 0.7  | 0.5                       | 0.4  | 0.3  |
|             | 9  | 8.0           | 0.08 | 0.15 | 1.1  | 0.5                       | 0.7  | 0.3  |
|             | 10 | 8.5           | 0.05 | 0.1  | —    | 0.5                       | 0.4  | 0.3  |
|             | 11 | 3.2           | 0.3  | 0.4  |      | 0.3                       | 0.4  | 0.3  |
|             | 12 | 4.5           | 0.6  | 0.1  |      | 0.3                       | 0.4  | 0.3  |
|             | 13 | 5.0           | 0.5  | 0.02 |      | 0.3                       | 0.4  | 0.3  |
|             | 14 | 5.5           | 0.03 | 0.3  |      | 0.5                       | 0.4  | 0.3  |
|             | 15 | 6.0           | 0.3  | 0.6  |      | 0.5                       | 0.4  | 0.3  |
|             | 16 | 9.0           | 0.2  | 0.1  |      | 0.5                       | 0.4  | 0.3  |

この表1における\*は第5発明の範囲外であることを表す。

【0028】(2)医療材料用ジルコニア焼結体の性能評価

①見かけ比重及び曲げ強度の測定

以下に示す方法により、(1)において得られた1次研磨された試料片の見かけ比重及び3点曲げ強度を測定し

た。

見かけ比重：アルキメデス法

3点曲げ強度：JIS R 1601に準ずる。

結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

表 2

|             |    | 比重   | 3点<br>曲げ強度<br>(MPa) | 表面粗さ (μm)      |                | 単斜晶率 (mol%)    |             | γ線照射に<br>よる変色 |
|-------------|----|------|---------------------|----------------|----------------|----------------|-------------|---------------|
|             |    |      |                     | オートクレーブ<br>処理前 | オートクレーブ<br>処理後 | オートクレーブ<br>処理後 | 擬似体液<br>浸漬後 |               |
| 実<br>験<br>例 | 1  | 6.08 | 1320                | 0.005          | 0.015          | 20             | 27          | ほぼ白色          |
|             | 2  | 6.09 | 1340                | 0.005          | 0.011          | 18             | 20          | 淡黄色           |
|             | 3  | 5.98 | 1200                | 0.008          | 0.022          | 28             | 22          | ほぼ白色          |
|             | 4  | 6.01 | 1290                | 0.006          | 0.028          | 30             | 32          |               |
|             | 5  | 6.03 | 1270                | 0.006          | 0.025          | 34             | 30          |               |
|             | 6  | 6.06 | 1320                | 0.005          | 0.009          | 20             | 23          |               |
|             | 7  | 6.07 | 1310                | 0.005          | 0.010          | 22             | 15          |               |
|             | 8  | 6.09 | 1320                | 0.004          | 0.012          | 16             | 10          |               |
|             | 9  | 6.07 | 1210                | 0.005          | 0.010          | 18             | 17          |               |
|             | 10 | 6.05 | 1280                | 0.005          | 0.010          | 20             | 20          | 淡黄色           |
|             | 11 | 6.06 | 1140                | 0.005          | 0.060          | 68             | 54          | ほぼ白色          |
|             | 12 | 6.05 | 1160                | 0.004          | 0.032          | 37             | 40          | 淡黄色           |
|             | 13 | 6.05 | 1240                | 0.004          | 0.095          | 86             | 72          | 濃紫色           |
|             | 14 | 6.04 | 1120                | 0.005          | 0.043          | 55             | 55          | ほぼ白色          |
|             | 15 | 6.05 | 1180                | 0.005          | 0.037          | 40             | 42          |               |
|             | 16 | 6.03 | 1020                | 0.005          | 0.021          | 17             | 19          | 淡黄色           |

【0030】②加熱、加圧等による表面粗さの変化及び相転移の評価

(1)において得られた2次研磨された試料片を、温度140℃、圧力3.6気圧、相対湿度100%の雰囲気の中、オートクレーブ内に30時間静置し、この処理の前後の表面粗さ(Ra)を表面粗さ測定器(小坂研究所製、形式「サーフコーダSE-30H」)によって測定し \*

た。また、X線回折により処理前の試料片の結晶相を測定したところ、正方晶のみであることが確認されたため、下記の式(1)に基づいて処理後の試料片における単斜晶への相転移の割合(以下、単に「単斜晶率」という。)を算出した。結果を表2に併記する。

【0031】

【数1】

$$\text{単斜晶率(モル\%)} = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)} \times 100 \quad (1)$$

但し、 $I_m$ ：単斜晶(monoclinic)回折ピークの積分強度

$I_t$ ：正方晶(tetragonal)回折ピークの積分強度

【0032】③擬似体液への浸漬による相転移の評価

(1)において得られた2次研磨された試料片を、表3に示す組成の擬似体液に、1000時間毎に擬似体液を新しいものに交換しながら、40000時間浸漬した。その後、この試料片のX線回折を行い、上記の式(1)

に基づいて単斜晶率を算出した。結果を表2に併記する。

【0033】

【表3】

表 3

| 化合物                                   | 濃度 (mmol/l) |
|---------------------------------------|-------------|
| NaCl                                  | 136.8       |
| KCl                                   | 3.0         |
| CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O | 2.5         |
| MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 1.5         |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | 0.5         |
| HCl (35%)                             | 45.0        |
| NaHCO <sub>3</sub>                    | 4.2         |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>       | 1.0         |
| トリスヒドロキシ<br>アミノメタン                    | 50.0        |

## 【0034】④γ線の照射による変色の評価

(1)において得られた2次研磨された試料片に、25 kGyの線量のγ線を照射し、これによる試料片の変色の有無及びその色を目視により観察した。結果を表2に併記する。

【0035】表2の結果によれば、原料粉末の平均粒径が大きい実験例3～5では、焼結体の見かけ比重が小さく、特に、ジルコニア粉末の粒径が大きく影響している。また、曲げ強度も同様に原料粉末の平均粒径が大きくなると低下していることが分かる。更に、原料粉末の平均粒径が大きすぎると、高温、高圧等の雰囲気中に晒す前の表面粗さが0.006～0.008 μmと比較的大きく、この雰囲気に晒した後は0.020 μm以上と表面粗さが更に大きくなっている。このように原料粉末の平均粒径は焼結体の特性に大きく影響していることが分かる。また、焼結体の組成が第1発明の範囲を外れるような配合割合である実験例11～16の場合に、焼結体強度が1240 MPa以下と低くなり、更に実験例11～15では、高温、高圧等の雰囲気中に晒した後の表面粗さも、特に大きくなることから、これらの焼結体は、実用上、好ましくない。

【0036】また、単斜晶率は、原料粉末が、焼結体の組成が第1発明の範囲内となるような配合割合であり、且つそれらの粉末の平均粒径が第5発明の範囲内である

実験例1、2及び6～10の場合に、16～22モル%と低いことが分かる。特に、適量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を併用した実験例7、8では、単斜晶率はより低くなっている。一方、原料粉末の平均粒径が大きい実験例3～5では、単斜晶率がやや大きくなっており、原料粉末が、焼結体の組成が第1発明の範囲外となるような配合割合である実験例11～16では、その単斜晶率が非常に大きくなっていることが分かる。尚、γ線を照射した滅菌処理による変色については、TiO<sub>2</sub>以外はそれほど大きな影響は及ぼさず、TiO<sub>2</sub>が過少である実験例13のみが、濃紫色へと大きく変色している。

## 【0037】

【発明の効果】第1発明によれば、生体内等においても長期に渡って相転移が抑制され、安定に存在することができる安定化ジルコニアを主成分とし、生体内等において使用した場合であっても、機械的強度が低下せず、関節等の摺動部に用いた場合の表面の粗化、及び放射線等のエネルギー線の照射による滅菌処理による変色が抑えられる医療材料用ジルコニア焼結体を得ることができる。また、第5発明によれば、原料粉末の平均粒径を特定することにより、第1発明の優れた特性を有する医療材料用ジルコニア焼結体を容易に製造することができる。



## フロントページの続き

(72)発明者 服部 昌晃  
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内  
(72)発明者 奥山 雅彦  
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

Fターム(参考) 4C081 AB03 AB05 CF121 CF141  
CF22 EA04  
4G031 AA07 AA08 AA10 AA11 AA12  
AA29 AA30 BA18 BA28 CA01  
CA04